

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-294736
(P2001-294736A)

(43) 公開日 平成13年10月23日 (2001. 10. 23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 L 67/02	Z A B	C 0 8 L 67/02	Z A B 4 F 0 7 0
C 0 8 J 3/12	C F D	C 0 8 J 3/12	C F D Z 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	
5/10		5/10	

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2000-111018(P2000-111018)

(22) 出願日 平成12年4月12日 (2000. 4. 12)

(71) 出願人 000250384
理研ビニル工業株式会社
東京都中央区日本橋本町 3 丁目11番 5 号

(72) 発明者 大越 郁夫
東京都中央区日本橋本町 3 丁目11番 5 号
理研ビニル工業株式会社内

(72) 発明者 榎本 正樹
東京都中央区日本橋本町 3 丁目11番 5 号
理研ビニル工業株式会社内

(74) 代理人 100085224
弁理士 白井 重隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 生分解性・制電性脂肪族ポリエステル樹脂組成物

(57) 【要約】

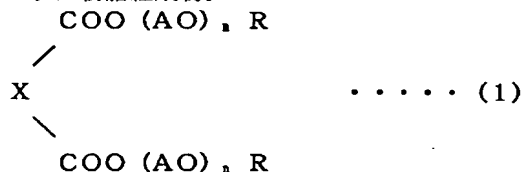
【課題】 生分解性と優れた制電機能を有する脂肪族ポリエステル樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 脂肪族ポリエステル樹脂に対し、アルカリ金属またはアルカリ土類金属であるカチオン、およびイオン解離可能なアニオンとによって構成されている、 LiClO_4 などの金属塩類を少なくとも1種、さらに必要に応じて、 $\text{R}(\text{AO})_n\text{COO}-\text{X}-\text{COO}(\text{AO})_n\text{R}$ (X は炭素数2~8からなるアルキレン基、芳香族基を含む二価の炭化水素基、または二価の脂環式炭化水素基、 R は同一または異なり炭素数1~9の直鎖または分岐のアルキル基、 A は同一または異なり炭素数2~4のアルキレン基を示し、 n は同一または異なり1~7の整数) で表される化合物を配合した、生分解性・制電性脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 脂肪族ポリエステル樹脂に対し、アルカリ金属またはアルカリ土類金属であるカチオン、およびイオン解離可能なアニオンとによって構成されている金属塩類を少なくとも1種配合したことを特徴とする生分解性・制電性脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

【請求項2】 下記一般式(1)に示される化合物をさらに含有する請求項1記載の生分解性・制電性脂肪族ポリエステル樹脂組成物。



【一般式(1)中、Xは炭素数2～8からなるアルキレン基、芳香族基を含む二価の炭化水素基、または二価の脂環式炭化水素基、Rは同一または異なり炭素数1～9の直鎖または分岐のアルキル基、Aは同一または異なり炭素数2～4のアルキレン基を示し、nは同一または異なり1～7の整数である。】

【請求項3】 溶融混練りして得られるペレット状の請求項1または2記載の生分解性・制電性脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

【請求項4】 ドライブレンドして得られるパウダー状の請求項1または2記載の生分解性・制電性脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、生分解性を有する制電性脂肪族ポリエステル樹脂組成物に関し、詳しくは、押出し成形や射出成形、ブロー成形、カレンダー成形などによって溶融成形してなる成形材料の分野に広く使用でき、特に電子電気部品包装、運搬関係の用途をはじめとして、高度な制電処理が必要な用途に好適であり、かつ微生物により分解される、制電性脂肪族ポリエステル樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】石油原料から合成される合成樹脂は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、塩化ビニル、ポリエステル、ポリアミドなどに代表され、生活必需品から工業製品に到るまで広く用いられている。これら合成樹脂の利便性、経済性は、我々の生活を大きく支えるに至り、合成樹脂は、まさに石油化学産業の基盤となっている。そのため、国内で生産される合成樹脂の生産量は、年間約1,500万トンに達し、その約1/3に及ぶ莫大な量が廃棄されており、焼却、埋め立てによる廃棄物処理はもはや限界に達している。近年、資源の回収、リサイクルなどの動きが活発化しており、2000年より施行される容器包装リサイクル法案について、新たに合成樹脂が加えられることにより、合成樹脂の強

力かつ効率的な回収と再利用が必要とされることが予測される。しかしながら、毎年生み出されるその莫大な合成樹脂生産量から見て、回収困難な用途に使用されるなど、リサイクルの難しい状況が残り、十分に回収、再利用ができるとは思われない。また、自然環境中に散逸する合成樹脂製品も年々顕著になっており、野生動物の保護の必要性の増大や、生活環境破壊を招くなど大きな社会問題になっている。

【0003】このような環境をめぐる問題は年々クロウアップされており、環境庁をはじめとする国や各自治体は本格的に対策を講ずる必要性に迫られている。合成樹脂の市場では自然環境における分解性を求める動きが活発化しており、屋外に投棄されても、やがては分解資化する、生分解性樹脂が開発されている。また、一方、合成樹脂の焼却時に発生する有毒ガスなどへの対策から、より天然に近い素材が求められており、焼却対策の一環からも生分解性樹脂の要求が高まってきている。

【0004】生分解性樹脂は、土壌中や海水中、河川、湖沼中の微生物によって分解できる樹脂であり、自然環境に直接接触する需要以外にも、合成樹脂廃棄物をリサイクルすることが効率的に悪く、コストもかかる用途などへの展開が急速に広がりつつある。散逸ゴミ対策などに関しても、生分解性樹脂は、ますますその価値が認識されるに到っており、今後利用が一段と広がることが期待されている。現在、各地でコマーシャルコンポストの建設が進み、一方では消費者個々に向けた家庭用コンポストの販売も始まるなど、各地で生分解性材料の展開が期待されている。また、通産省にも実用化検討委員会が発足し、生分解性材料の推進に向けた動きが活発化している。さらに、世界的に見ても、年産1億トン規模の合成樹脂需要のかなりな部分が生分解性樹脂で占められる巨大市場になると予測されており、21世紀はまさに本格的な生分解性市場の広がりが予測される。現在実用化されている生分解性材料、環境低負荷型材料としては、脂肪族ポリエステル、変性澱粉、ポリ乳酸、およびこれらの樹脂をマトリックスとした各種複合素材、ポリマーアロイなどが知られている。これらの中でも、脂肪族ポリエステル樹脂は、生分解性が高く、かつ包装材料として幅広く検討されている。

【0005】一方、電子電気材料の包装には、いわゆる制電処理を施された包装材料が必要とされるが、近年半導体の大容量化や精密部品の静電気破壊を防止するため、さらに制電能力に優れた素材が求められている。これまで、合成樹脂製包装材料においては、界面活性剤や、持続性高分子型界面活性剤などの添加による複合化によって、制電対策が施されている。しかし、制電処理を施された合成樹脂製包装材料は、包装と輸送機能を果たした後は、多くは廃棄ゴミとなっている。近年、容器包装リサイクル法案が浸透し、リサイクルシステムが強化されつつあるものの、包装材料の多くは依然回収が困

難であり、焼却や埋め立てといった方法によって処分されている。このような中で、高度な制電性機能を必要とする包装材料に対しても環境に配慮した素材が求められるようになっており、さまざまな手法によって対策が検討されている。

【0006】生分解性樹脂の中には、親水性のものが多く、例えば、酢酸セルロース、ポリカプロラクトン、ポリビニルアルコールなどがあり、機能的には制電特性を有する。しかし、その制電性は環境湿度に依存するため、制電性能にバラツキが生じることがある。また、カーボンブラックなどの導電性充填材を添加することによって、制電機能を付与し安定化させる方法も提案されている。しかし、導電性充填材を使用する場合、色調が黒色に限定されるため、包装材料として使用した場合、内部の製品の識別が困難であったり、成形加工が難しく、成形状況によって抵抗値が変動するなどの問題がある。

【0007】また、一般的に、生分解性樹脂にカーボンブラックを添加すると、生分解機能が低下するという事例も報告されている。生分解性材料を用いた、制電化の事例としては、特開平9-263690号公報、特開平11-039945号公報などに開示されている。しかしながら、これら制電化においては、導電性充填材を比較的多量に混合する必要があるため、材料自体が硬く脆くなる傾向になること、製品の色調が黒色に限定されるため、包装材料として使用した場合、内部の識別が不可能であること、成形条件によって特に延伸加工時の物理的作用によって制電性が失われたりすること、などの問題点を有している。また、生分解性樹脂材料に界面活性剤を添加して制電性を付与する場合、効果の持続性、発現時間のバラツキ、環境湿度依存性などの耐久性、使用環境の問題がある。

【0008】

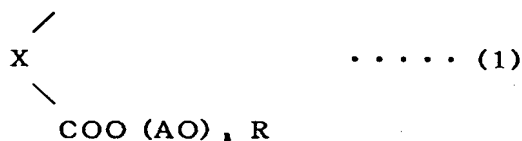
【発明が解決しようとする課題】本発明は上記のごとき従来技術の問題点を解決し、生分解性樹脂の本来の機能を損うことなく、制電性を安定的に付与することを目的として、環境に配慮し、制電用途に好適な、生分解性・制電性脂肪族ポリエステル樹脂組成物を提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討を行った結果、脂肪族ポリエステル樹脂に対し、特定の金属塩類を少量添加することによって、樹脂の本来の物理的特性を損うことなく表面抵抗値、体積抵抗値を低減化することができ、このことによって制電機能の安定化が図れ、かつ異形押出し、射出成形、ブロー成形などのあらゆる成形方法に対応できることを見出し本発明を完成するに至った。本発明は、脂肪族ポリエステル樹脂に対し、アルカリ金属またはアルカリ土類金属であるカチオン、およびイオン解離可能なアニオンとによって構成されている金属塩類を少なくとも1種配合したことを特徴

とする生分解性・制電性脂肪族ポリエステル樹脂組成物に関する。上記生分解性・制電性脂肪族ポリエステル樹脂組成物は、さらに下記一般式(1)に示される化合物を含有することが好ましい。

COO(AO), R



〔一般式(1)中、Xは炭素数2～8からなるアルキレン基、芳香族基を含む二価の炭化水素基、または二価の脂環式炭化水素基、Rは同一または異なり炭素数1～9の直鎖または分岐のアルキル基、Aは同一または異なり炭素数2～4のアルキレン基を示し、nは同一または異なり1～7の整数である。〕本発明の生分解性・制電性脂肪族ポリエステル樹脂組成物は、溶融混練りして得られるペレット状であってもよい。また、本発明の生分解性・制電性脂肪族ポリエステル樹脂組成物は、ドライブレンドして得られるパウダー状であってもよい。

【0010】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に記述する。本発明における脂肪族ポリエステルは、生分解性として一般的に市販されているものを用いることができる。例えば、昭和高分子(株)より販売されている商品名ピオノーレなどが挙げられるが、用途や特性に応じた樹脂を任意に選定することができる。工業的には、脂肪族ジカルボン酸と過剰のジオールを出発原料として、脱水重縮合反応および脱ジオール反応によって合成されるものが挙げられる。このような脂肪族ポリエステルとしては、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンサクシネートおよびその共重合体が一般的であり、各種高分子量タイプが工業生産されている。本発明に好適に用いられる脂肪族ポリエステルとしては、ポリブチレンサクシネート(コハク酸と1,4-ブタンジオールの2元系縮合物)、ポリブチレンサクシネートアジペート(コハク酸およびアジピン酸、ならびに1,4-ブタンジオールの3元系縮合物)などが挙げられる。

【0011】また、本発明の脂肪族ポリエステルには、生分解性の機能を損わない範囲で、機能性の改質を目的とし、イソシアネート基、ウレタン基といった反応基を構造中に導入することも可能である。さらに、本発明の脂肪族ポリエステルとして、ポリ乳酸などを共重合したコポリエステルのような種々の共重合体を用いることもできる。本発明に使用される脂肪族ポリエステルのガラス転移点(T_g)は、好ましくは常温25℃以下、さらに好ましくは10～20℃以下である。25℃を超えると、十分な制電性を得ることができなくなる。

【0012】本発明において、上記脂肪族ポリエステルの配合する金属塩類のカチオンであるアルカリ金属またはアルカリ土類金属としては、例えば、Li, Na,

K, Mg, Caなどが挙げられる。カチオンとしては、イオン半径の小さいLi, Na, Kが好ましい。また、本発明の金属塩類の構成要素であるイオン解離可能なアニオンとしては、例えば、Cl, Br, F, I, NO₃, SCN, ClO₄, CF₃SO₃, BF₄, (CF₃SO₂)₂N, (CF₃SO₂)₃Cなどが挙げられる。好ましくは、ClO₄, CF₃SO₃, (CF₃SO₂)₂N, (CF₃SO₂)₃Cである。上記カチオンおよびアニオンによって構成されている金属塩類は数多くあるが、中でも、LiClO₄, NaClO₄, Mg(ClO₄)₂, KClO₄, (CF₃SO₃)Li, (CF₃SO₂)₂NLi, (CF₃SO₂)₂NNa, (CF₃SO₂)₃CLi, (CF₃SO₂)₃CNaが好ましい。

【0013】金属塩類の配合量は、上記一般式(1)で示される化合物を含まない生分解性・制電性脂肪族ポリエステル樹脂組成物の場合、脂肪族ポリエステル樹脂100重量部に対し、好ましくは0.001~3.0重量部、さらに好ましくは0.01~2.5重量部である。0.001重量部未満であると、十分な制電効果が得られない。一方、3.0重量部を超えても制電効果は向上せず、逆に結晶化の進行や材料劣化などを招き、制電効果は低下する。また、上記一般式(1)で示される化合物を含む組成物の場合、金属塩類の配合量は、脂肪族ポリエステル樹脂100重量部に対し、好ましくは3×10⁻⁶~4.5重量部、さらに好ましくは5×10⁻⁵~3重量部である。3×10⁻⁶重量部未満であると、十分な制電効果が得られない。一方、4.5重量部を超えても制電効果は向上せず、逆に結晶化の進行や材料劣化などを招き、制電効果は低下する。

【0014】金属塩類の脂肪族ポリエステル樹脂への配合方法としては、金属塩類を、直接、樹脂に溶解混合またはドライブレンド混合することは、金属塩の配合量が0.01~2.5重量部の少量であれば可能である。しかし、金属塩類の配合量が多くなると、樹脂中での分散性にバラツキを生じたり、上記記載のような危険性が伴うため、上記一般式(1)で示される化合物などに予め溶解混合したものをを用いることが望ましい。

【0015】次に、本発明の上記一般式(1)に示される化合物は、炭素数1~9の直鎖または分岐脂肪族アルコールに、炭素数2~4のアルキレンオキシドを1~7モル付加して得られるアルコールと、二塩基酸とを原料として、一般的なエステル化合物の製造方法によって製造することができる。ここで、上記二塩基酸は、炭素数2~8からなるアルキレン基、芳香族基を含む二価の炭化水素基、または二価の脂環式炭化水素基を主鎖とする二価のカルボン酸である。

【0016】分岐脂肪族アルコールにアルキレンオキシドを付加して得られるアルコールの例としては、プロパノールに対し、エチレンオキシド1~7モル、プロピレ

ンオキシド1~4モル、またはブチレンオキシド1~3モル、ブタノールに対し、エチレンオキシド1~6モルまたはプロピレンオキシド1~3モル、ヘキサノールに対しエチレンオキシド1~2モル、ペンタノールに対し、エチレンオキシド1~5モル、プロピレンオキシド1~3モル、またはブチレンオキシド1~2モル、オクタノールに対し、エチレンオキシド1~5モル、プロピレンオキシド1~3モル、またはブチレンオキシド1~2モル、ノナノールに対し、エチレンオキシド1~4モル、プロピレンオキシド1~2モル、またはブチレンオキシド1~2モル付加させたヒドロキシル化合物が挙げられる。上記分岐脂肪族アルコールにアルキレンオキシドを付加して得られるアルコールとしては、ブタノール1モルにエチレンオキシド2モルを付加させた2-(2-ブトキシエトキシ)エタノール、およびブタノール1モルにエチレンオキシド1モルを付加させた2-ブトキシエタノールが、加工性とのバランスが良く、好ましい。

【0017】上記分岐脂肪族アルコールにアルキレンオキシドを付加して得られるアルコールと、エステル化反応を行う原料である二塩基酸は、炭素数2~8からなるアルキレン基、芳香族基を含む二価の炭化水素基、または二価の脂環式炭化水素基を主鎖とする二価のカルボン酸である。上記二塩基酸としては、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸等の二価のカルボン酸およびこれらのカルボン酸無水物等が挙げられる。

【0018】上記一般式(1)に示される化合物の添加量は、脂肪族ポリエステル樹脂100重量部に対し、好ましくは0.03~15重量部、さらに好ましくは、0.5~10重量部である。0.03重量部未満であると、十分な制電性を得ることが難しい。一方、15重量部を超えると樹脂の粘度が著しく低下し、成形加工が困難となり、ブリードアウトが生じ、物理的特性の低下を招く。上記一般式(1)に示される化合物の脂肪族ポリエステル樹脂への配合方法としては、上記金属塩類とともにあらかじめ溶解混合した混合物として、樹脂に溶解混合することが好ましい。

【0019】本発明の樹脂組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲において、任意に、本発明の組成物へ他の高分子材料を含める有機、無機充填物質を添加しても構わない。本発明の組成物は、特に生分解性を特徴とするものであるため、任意に添加される高分子材料、有機添加剤は生分解性特性を有するか自然界に対し無害なものが好ましい。例えば、高分子としては、微生物産ポリエステル、ポリカプロラクトン、ポリ乳酸、変性澱粉、ポリエステルアミドなどが挙げられる。有機物質系滑剤、カルシウムなどの金属塩類安定剤、グリコール系、脂肪酸系のワックス、石油系ワックスなども添加できる。着色剤として、ベンガラ、カーボンブラック、酸化チタンなど、無機充填材としては、天然鉱石由来の炭酸

カルシウム、タルク、マイカ、珪酸カルシウム、シリカ、などのほか硫酸バリウム、金属粉などの特殊な充填材も用いることができる。無機の充填材は、一般的に無害なものがほとんどであり、目的に応じ適宜添加することが可能である。上記充填材のほか、天然充填材として、精製パルプ、澱粉、木粉、粉殻などを目的に応じブレンドすることも可能であり、これらの有機、無機、天然充填材は生分解性機能をも高めるのみならず、割高な生分解性樹脂のコストダウンとしても有効である。

【0020】本発明の組成物は、熔融混練して、通常の2次加工原料形態であるペレット状コンパウンドとして使用することができる。樹脂と可塑剤以外に各種充填材を混合させる場合には、ペレット状コンパウンドが特に望ましい。その場合、ペレット加工することによって、各種成分を均一に予備分散ならしめ、高分子特性としての安定性を得ることができる。また、本発明の組成物は、配合物をドライブレンドして得られるパウダー状としても使用できる。本発明の組成物は、成形するとき、各成形機で熔融され、異形押出を含む押出し成形、射出成形、ブロー成形、カレンダー成形、真空成形、エンボス成形など各種成形機による成形加工も可能である。

【0021】ペレット状コンパウンドの加工において用いられる混合機としては、予備分散、分配、拡散混合を目的とするブレンダーが予備混合機として用いられる。ブレンダーの代表例としては、リボンブレンダー、ヘンシェルミキサー（スーパーミキサー）、タンブラーミキサー、タンブルミキサー、エアーブレンダーなどが挙げられる。これらの予備混合機は、充填される可塑剤や副資材の形態や拡散レベルに応じて選定される。これらの予備混合機は配合物をペレット状にする予備混合機として使用されるだけでなく、ドライブレンドしてパウダー状の混合物の原料を製造することも可能である。

【0022】次に、熔融混練機であるが、一般的には単軸、二軸押し出し機、バンバリー式、ロール式などが挙げられる。これらも、組成物の形態や目的、生産性に応じて選定し、熔融混練することにより、ペレット状の原料を製造することが可能である。本発明の組成物における脂肪族ポリエステル樹脂の形態は、一般的にはペレット状であるが、(1)式の化合物の多くが液体であることを考慮して予備混合機を通さず、熔融混練機に直接添加する方法でも構わない。本発明の組成物は、あらゆる成形方法に対応できる。代表的な射出成形、押出成形などの成形機は、通常使用される一般的な仕様のものが採用できる。

【0023】例えば、射出成形の場合、一般的な射出成形機を使用することが可能である。一般的に、ペレット状コンパウンドを用いると、成形品の仕上りが良好であり、物理的性能も安定する。このように、本発明の組成物は、用途に応じて成形方法を選択することができる。いずれの成形加工においても、原料の吸湿には注意が必

要であり、予備乾燥と成形中の吸湿対策が重要である。乾燥が不十分であると、溶融体が発泡し成形品の外観、物理特性の低下を招く。また、加水分解による溶融粘度の低下によって、成形品の外観を損ねたりする恐れもある。成形前の乾燥は、熱風式、真空バキューム式いずれかの方法によって予備乾燥し、かつ成形中は、ホッパドライヤーなどによって、吸湿を防止することが望ましい。

【0024】

【実施例】以下、実施例を挙げ、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、実施例中の部および％は、特に断らない限り重量部および重量％である。

【0025】試料作成方法

脂肪族ポリエステル樹脂として、メルトフローレート(MFR)値が19.5~29.4g/10分である、昭和高分子株式会社製の#3020を用いた。上記一般式(1)中、Xが炭素数4からなるアルキレン基、Rの炭素数として4の直鎖アルキル基、Aが炭素数2のアルキレン基、nが2の整数をそれぞれ示す、アジピン酸ジブトキシエトキシエチルを用いた。金属塩類として、 LiClO_4 、 NaClO_4 を用い、アジピン酸ジブトキシエトキシエチル100部に対し、25部溶解させ、金属塩-化合物混合物とした。

【0026】物理特性の評価方法

物理的特性はASTM規格に準じて測定を行った。射出成形によって、型締め圧力80tの射出成形機を用い、シリンダー温度100~130℃に設定し、金型温度30℃設定にて成形を行った。成形した試験片を25℃、50%RH中にて24時間調整し、以下の規格に準じて測定を行った。引張り試験はASTM D638 1号試験片、曲げ試験は1/4in. 試験片によりASTM D792、熱変形温度は1/4in. 厚みの試験片でASTM D648で低荷重にて、比重はASTM D792、メルトフローレート(MFR)はASTM D1238で220℃にて、それぞれ測定を行った。

【0027】制電性の評価方法

三菱化学(株)製、機種名ハイレスタを用い、定電圧法により、印加電圧500VでASTM D257に従って測定を行った。試験片としては、6×6×0.3cmの射出成形プレートをを用いて、成形直後、環境温度25℃±2℃、相対湿度20%以下に保たれたデシケータ中に24時間放置し、表面固有抵抗値と体積抵抗値を測定した(調湿前)。その後、環境温度25℃±2℃、相対湿度50%RHに保ち24時間放置したサンプルについて同様の測定を行った(調湿後)。環境温度25℃±2℃、相対湿度50%RHに保ち24時間放置したASTM D638 1号引張り試験片を用いて、3倍に延伸した後のダンベル延伸部分の表面固有抵抗値を測定した(調湿、ダンベル延伸後)。

【0028】成形品表面外観

上記試験片と同様の、 $6 \times 6 \times 0.3$ cmの射出成形プレートの表面外観を目視観察し、ヒケ、ブツ、艶ムラを評価した。

ブリードアウト評価方法

幅6×長さ6×厚さ0.3 cmフィルムゲート式のプレートを用い、温度40℃、相対湿度90%RH中で1週間放置し、プレート表面へのブリードアウトの確認を目視で行った。

【0029】生分解性の評価方法

ビューレットを備えたガラス製の培養瓶に、無機塩水溶液A (KH_2PO_4 ; 8.50 g/リットル、 K_2HPO_4 ; 21.75 g/リットル、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 33.30 g/リットル、 NH_4Cl ; 1.70 g/リットル)、無機塩水溶液B ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 22.50 g/リットル)、無機塩水溶液C (CaCl_2 ; 27.50 g/リットル)、無機塩水溶液D ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 0.25 g/リットル)を各0.1%添加した自然環境水(河川水)および200 μm 厚の試験サンプルフィルムを投入した。上記培養瓶中のサンプル調整液を、BOD測定装置を用い、25℃にて好気性条件下で培養し、28日後における生物化学的酸素消費量(BOD)を求めた。BOD値を基に、次式により分解率(%)を求めた。

分解率(%) = $\{ (\text{対象物質用培養液のBOD値}) - (\text{生物空試験用培養液のBOD値}) \} / \text{理論酸素要求量} \times 100$

【0030】実施例1～5

アジピン酸ジブトキシエトキシエチル/ LiClO_4 混合物を脂肪族ポリエステル樹脂100部に対して、0.5、1.0、3.0、5.0、10部配合し、タンブラーミキサーを用いて混合した。溶解混練機としては、スクリー径20 mmの異方向2軸押出機を用い、シリンダー温度130℃に設定し、溶解混練を行った。溶解した樹脂を紐状に押し出し、水冷によって冷却した後、ペ

レタイザーに送り、ペレットを作製した。結果を表1に示す。

【0031】実施例6～7

脂肪族ポリエステルに過塩素酸リチウム(LiClO_4)を直接混合し、成形した結果を表2に示す。

実施例8～10

アジピン酸ジブトキシエトキシエチル/ LiClO_4 混合物を、脂肪族ポリエステル樹脂100部に対して、0.5、3.0、10部ドライブレンドしてパウダー状の組成物とし、タンブラーミキサーを用いて混合し、射出成形機により直接溶解成形を行った。結果を表2に示す。

実施例11～15

過塩素酸ナトリウム(NaClO_4)を使用し、実施例1～5と同様に、溶解混練によってペレットを作製し、成形した結果を表3に示す。

実施例16～17

脂肪族ポリエステルに過塩素酸ナトリウム(NaClO_4)を直接混合し、成形した結果を表4に示す。

実施例18～20

実施例8～10と同様にドライブレンドし、パウダー状の組成物を直接成形した結果を表4に示す。

【0032】比較例1～5

実施例1～5において、金属塩化合物混合物の代わりに導電性フィラー〔ライオン(株)製商品名ケッチェンブラックEC、電気化学(株)製商品名デンカブラック(アセチレン系カーボンブラック)〕を用いた結果を表5、6に示す。

比較例6～7

アジピン酸ジブトキシエトキシエチル、 LiClO_4 の配合量を表6に示す割合とし、実施例1～5と同様に溶解混練によってペレットを作製し、成形した結果を表6に示す。

【0033】

【表1】

実施例	1	2	3	4	5
配合処方(部)					
脂肪族ポリエステル	100	100	100	100	100
アジピン酸ジブトキシエトキシエチル	0.4	0.8	2.4	4.0	8
LiClO ₄	0.1	0.2	0.6	1	2
評価結果					
引張り強度(降伏点) Mpa	20	19	19	18	15
曲げ強度 (Mpa)	320	320	290	260	210
熱変形温度 (°C)	77	77	75	74	71
表面固有抵抗値 (Ω/sq)					
調湿前	3X10 ¹¹	1X10 ¹¹	2X10 ¹⁰	5X10 ⁹	1X10 ⁹
調湿後	1X10 ¹¹	6X10 ¹⁰	7X10 ⁹	1X10 ⁹	4X10 ⁸
調湿、ダンベル延伸後	6X10 ¹¹	2X10 ¹¹	1X10 ¹⁰	3X10 ⁹	9X10 ⁸
体積抵抗値 (Ωcm)					
調湿前	2X10 ¹⁰	1X10 ¹⁰	1X10 ⁹	4X10 ⁸	7X10 ⁷
調湿後	1X10 ¹⁰	7X10 ⁹	6X10 ⁸	1X10 ⁸	4X10 ⁷
MFR (180°C、g/10分)	22	25	30	35	50
成形品表面外観	良好	良好	良好	良好	良好
					ややヒケ
ブリードアウト	無し	無し	無し	無し	無し
生分解性 (28日後、%)	60以上	60以上	60以上	60以上	60以上

【0034】

【表2】

実施例	6	7	8	9	10
配合処方(部)					
脂肪族ポリエステル	100	100	100	100	100
アジピン酸ジブトキシエトキシエチル	-	-	0.4	2.4	8
LiClO ₄	0.1	2	0.1	0.6	2
評価結果					
引張り強度(降伏点) Mpa	20	19	20	19	16
曲げ強度 (Mpa)	340	340	330	300	220
熱変形温度 (°C)	77	77	77	75	71
表面固有抵抗値 (Ω/sq)					
調湿前	8X10 ¹¹	3X10 ¹⁰	2X10 ¹¹	3X10 ¹⁰	2X10 ⁹
調湿後	8X10 ¹¹	3X10 ⁹	2X10 ¹¹	6X10 ⁹	5X10 ⁸
調湿、ダンベル延伸後	8X10 ¹¹	7X10 ⁹	5X10 ¹¹	1X10 ¹⁰	9X10 ⁸
体積抵抗値 (Ωcm)					
調湿前	7X10 ¹⁰	7X10 ⁸	3X10 ¹⁰	2X10 ⁹	8X10 ⁷
調湿後	7X10 ¹⁰	8X10 ⁸	2X10 ¹⁰	5X10 ⁸	6X10 ⁷
MFR(180°C、g/10分)	15	40	-	-	-
成形品表面外観	良好	良好	良好	良好	良好
					ややヒケ
ブリードアウト	無し	無し	無し	無し	無し
生分解性 (28日後、%)	60以上	60以上	60以上	60以上	60以上

【0035】

【表3】

実施例	11	12	13	14	15
配合処方(部)					
脂肪族ポリエステル	100	100	100	100	100
アジピン酸ジブトキシエトキシエチル	0.4	0.8	2.4	4.0	8
NaClO ₄	0.1	0.2	0.6	1	2
評価結果					
引張り強度(降伏点) Mpa	20	19	19	18	15
曲げ強度 (Mpa)	320	330	290	265	215
熱変形温度 (°C)	77	77	75	74	72
表面固有抵抗値 (Ω/sq)					
調湿前	5X10 ¹¹	2X10 ¹¹	4X10 ¹⁰	7X10 ⁹	4X10 ⁹
調湿後	2X10 ¹¹	7X10 ¹⁰	9X10 ⁹	3X10 ⁹	6X10 ⁸
調湿、ダンベル延伸後	8X10 ¹¹	4X10 ¹¹	3X10 ¹⁰	5X10 ⁹	4X10 ⁹
体積抵抗値 (Ωcm)					
調湿前	3X10 ¹⁰	3X10 ¹⁰	4X10 ⁹	6X10 ⁸	9X10 ⁷
調湿後	2X10 ¹⁰	9X10 ⁹	8X10 ⁸	3X10 ⁸	8X10 ⁷
MFR(180°C、g/10分)	23	26	31	37	52
成形品表面外観	良好	良好	良好	良好	良好
					ややヒケ
ブリードアウト	無し	無し	無し	無し	無し
生分解性 (28日後、%)	60以上	60以上	60以上	60以上	60以上

【0036】

【表4】

実施例	16	17	18	19	20
配合処方(部)					
脂肪族ポリエステル	100	100	100	100	100
アジピン酸ジブトキシエト シエチル	-	-	0.4	2.4	8
NaClO ₄	0.1	2	0.1	0.6	2
評価結果					
引張り強度(降伏点) Mpa	20	20	20	19	17
曲げ強度 (Mpa)	340	340	335	310	220
熱変形温度 (°C)	77	77	77	75	71
表面固有抵抗値 (Ω/sq)					
調湿前	9X10 ¹¹	5X10 ¹⁰	4X10 ¹¹	5X10 ¹⁰	4X10 ⁹
調湿後	9X10 ¹¹	5X10 ⁹	5X10 ¹¹	8X10 ⁹	7X10 ⁸
調湿、ダンベル延伸後	9X10 ¹¹	9X10 ⁹	7X10 ¹¹	4X10 ¹⁰	2X10 ⁹
体積抵抗値 (Ωcm)					
調湿前	8X10 ¹⁰	9X10 ⁸	5X10 ¹⁰	5X10 ⁹	1X10 ⁸
調湿後	9X10 ¹⁰	2X10 ⁹	5X10 ¹⁰	8X10 ⁸	8X10 ⁷
MFR(180°C、g/10分)	18	45	-	-	-
成形品表面外観	良好	良好	良好	良好	良好
					ややヒケ
ブリードアウト	無し	無し	無し	無し	無し
生分解性 (28日後、%)	60以上	60以上	60以上	60以上	60以上

【0037】

【表5】

比較例	1	2	3
<u>配合処方 (部)</u>			
脂肪族ポリエステル	100	100	100
アジピン酸ジブトキシエトキシエチル	-	-	-
LiClO ₄	-	-	-
カーボンブラック A	-	5	10
カーボンブラック A	-	-	-
<u>評価結果</u>			
引張り強度 (降伏点) Mpa	20	22	23
曲げ強度 (Mpa)	340	360	380
熱変形温度 (°C)	77	78	79
表面固有抵抗値 (Ω/sq)			
調湿前	10 ¹⁴	10 ⁹ ~ 10 ¹¹	10 ⁵ ~ 10 ⁶
調湿後	10 ¹⁴	10 ⁹ ~ 10 ¹¹	10 ⁵ ~ 10 ⁶
調湿、ダンベル延伸後	3×10 ¹⁴	導電性得られず	10 ¹² 以上
体積抵抗値 (Ωcm)			
調湿前	10 ¹⁴	10 ⁹ ~ 10 ¹⁰	10 ⁴ ~ 10 ⁵
調湿後	10 ¹⁴	10 ⁹ ~ 10 ¹⁰	10 ⁴ ~ 10 ⁵
MFR (180°C、g/10 分)	20	13	5
成形品表面外観	良好	ブツが多い	ブツが多い
ブリードアウト	無し	無し	無し
生分解性 (28日後、%)	60以上	35	20

【0038】

【表6】

比較例	4	5	6	7
配合処方(部)				
脂肪族ポリエステル	100	100	100	100
アジピン酸ジブトキシエ トキシエチル	-	-	0.008	16
LiClO ₄	-	-	0.002	4
カーボンブラックA	-	-	-	-
カーボンブラックA	15	23	-	-
評価結果				
引張り強度(降伏点)Mpa	19	19	20	5
曲げ強度(Mpa)	320	290	350	100
熱変形温度(℃)	77	75	78	50
表面固有抵抗値(Ω/sq)				
調湿前	10 ⁸ ~ 10 ¹⁰	10 ⁵ ~ 10 ⁶	8×10 ¹³	3×10 ⁸
調湿後	10 ⁸ ~ 10 ¹⁰	10 ⁵ ~ 10 ⁶	2×10 ¹³	4×10 ⁷
調湿、ダンベル延伸後	10 ¹³ 以上	10 ⁸ ~ 10 ¹²	6×10 ¹³	8×10 ⁷
	パラツキ有	パラツキ有		
体積抵抗値(Ωcm)				
調湿前	10 ⁷ ~ 10 ⁹	10 ⁴ ~ 10 ⁵	5×10 ¹³	1×10 ⁷
調湿後	10 ⁷ ~ 10 ⁹	10 ⁴ ~ 10 ⁵	1×10 ¹³	4×10 ⁶
MFR(180℃、g/10分)	10	4	20	90
成形品表面外観	良好	艶ムラ	良好	ヒケ大
ブリードアウト	無し	無し	無し	有り
生分解性(28日後、%)	30	20	60以上	60以上

【0039】

【発明の効果】本発明の組成物は、生分解性と優れた制

電機能を有し、かつ機械特性のバランスに優れたものである。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F070 AA47 AB09 AC17 AC18 AC19
AC20 AC43 AE05 FA01 FA03
FB06 FC07
4J002 CF031 DD026 DE196 DG036
EH097 EH147 FD106 GG02

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **2001-294736**(43)Date of publication of application : **23.10.2001**

(51)Int.Cl.

C08L 67/02**C08J 3/12****C08K 3/00****C08K 5/10**(21)Application number : **2000-111018**(71)Applicant : **RIKEN VINYL INDUSTRY CO LTD**(22)Date of filing : **12.04.2000**(72)Inventor : **OGOSHI IKUO
ENOMOTO MASAKI****(54) BIODGRADABLE AND ELECTROSTATIC ALIPHATIC POLYESTER RESIN COMPOSITION****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an aliphatic polyester resin composition having excellent biodegradability and electrostatic function.

SOLUTION: A biodegradable and electrostatic aliphatic polyester resin composition is obtained by compounding at least one metal salt such as LiClO_4 or the like composed of a cation of an alkali metal or an alkaline earth metal and an ion-dissociable anion and if necessary a compound represented by the following formula with an aliphatic polyester resin; $\text{R}(\text{AO})_n\text{COO}-\text{X}-\text{COO}(\text{AO})_n\text{R}$ (wherein X is a 2-8C alkylene group, a divalent hydrocarbon group containing an aromatic group or a divalent alicyclic hydrocarbon group; R and R are each 1-9C linear or branched hydrocarbon groups and may be the same or different; A and A are each 2-4C alkylene groups and may be the same or different; and n and n are each integers of 1-7 and may be identical or different).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

Japanese Patent Office (JP)

UNEXAMINED PATENT PUBLICATION(A)

(11) Unexamined Patent Publication No.: 2001-294736

(43) Date of Publication: October 23, 2001

(51) Int. Cl.: C08L 67/02

C08J 3/12

C08K 3/00

5/10

Examination not requested

Number of Claims: 4 (total 12 pages)

[Partial translation]

[Abstract]

[Object]

To provide an aliphatic polyester composition having biodegradability and excellent anti-electrostatic properties.

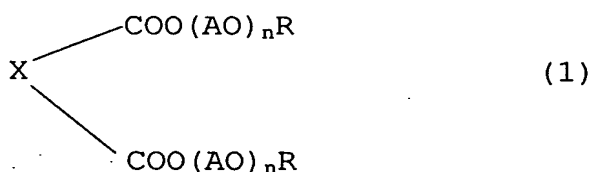
[Means for achieving the object]

A biodegradable and anti-electrostatic aliphatic polyester composition obtained by mixing an aliphatic polyester resin with at least one metal salt composed of cations of an alkali metal or alkaline-earth metal and anions that can be dissociated into ions, such as LiClO_4 , and, if necessary, a compound represented by $\text{R}(\text{AO})_n \text{COO-X-COO}(\text{AO})_n \text{R}$ (wherein X is a $\text{C}_2\text{-C}_8$ alkylene group, a bivalent hydrocarbon radical including an aromatic group, or a bivalent alicyclic hydrocarbon radical; each R may be the same or different and represents a $\text{C}_1\text{-C}_9$ straight-chain or branched alkyl group; each A may be the same or different and represents a $\text{C}_2\text{-C}_4$ alkylene group; and each n may be the same or different and represents an integer from 1 to 7).

[Claim 1] A biodegradable and anti-electrostatic aliphatic polyester resin composition obtained by mixing an

aliphatic polyester resin with at least one metal salt composed of cations of an alkali metal or alkaline-earth metal and anions that can be dissociated into ions.

[Claim 2] A biodegradable and anti-electrostatic aliphatic polyester resin composition according to Claim 1, which further comprises a compound represented by General Formula (1):



in General Formula (1), X is a C₂-C₈ alkylene group, a bivalent hydrocarbon radical including an aromatic group, or a bivalent alicyclic hydrocarbon radical; each R may be the same or different and represents a C₁-C₉ straight-chain or branched alkyl group; each A may be the same or different and represents a C₂-C₄ alkylene group; and each n may be the same or different and represents an integer from 1 to 7.

[Claim 3] The biodegradable and anti-electrostatic aliphatic polyester resin composition according to Claim 1 or 2, which is in the form of a pellet obtained by melt-kneading.

[Claim 4] The biodegradable and anti-electrostatic aliphatic polyester resin composition according to Claim 1 or 2, which is powder obtained by dry blending.

[0015]

The compound represented by General Formula (1) can be obtained by a standard method for preparing ester compounds of an alcohol obtained by adding 1 to 7 moles of C₂-C₄ alkylene oxide to C₁-C₉ straight-chain or branched aliphatic alcohol with dibasic acid. The dibasic acid is a bivalent carboxylic acid

having a C₂-C₈ alkylene group, a bivalent hydrocarbon radical including an aromatic group, or a bivalent alicyclic hydrocarbon radical as a principal chain.

[0016]

Examples of alcohols obtained by adding an alkylene oxide to a branched aliphatic alcohol are hydroxyl compounds obtained by adding 1 to 7 moles of ethylene oxide, 1 to 4 moles of propylene oxide, or 1 to 3 moles of butylene oxide to propanol; 1 to 6 moles of ethylene oxide or 1 to 3 moles of propylene oxide to butanol; 1 to 2 moles of ethylene oxide to hexanol; 1 to 5 moles of ethylene oxide, 1 to 3 moles of propylene oxide, or 1 to 2 moles of butylene oxide to pentanol; 1 to 5 moles of ethylene oxide, 1 to 3 moles of propylene oxide, or 1 to 2 moles of butylene oxide to octanol; and 1 to 4 moles of ethylene oxide, 1 to 2 moles of propylene oxide, or 1 to 2 moles of butylene oxide to nonanol. Among the alcohols obtained by adding an alkylene oxide to a branched aliphatic alcohol, 2-(2-butoxyethoxy)ethanol prepared by adding 2 moles of ethylene oxide to 1 mole of butanol, and 2-butoxyethanol prepared by adding 1 mole of ethylene oxide to 1 mole of butanol, are preferable because their properties are well balanced with workability.

[0017]

The dibasic acid, which is to be subjected to an esterification reaction with an alcohol obtained by adding alkylene oxide to the above-mentioned branched aliphatic alcohol, is a bivalent carboxylic acid having a C₂-C₈ alkylene group, a bivalent hydrocarbon radical including an aromatic group, or a bivalent alicyclic hydrocarbon radical as a principal chain. Examples of dibasic acids are adipic acid, sebacic acid, phthalic acid and like bivalent carboxylic acids, and carboxylic acid anhydrides thereof.

[0018]

The amount of the compound represented by General Formula (1) is preferably 0.03 to 15 parts by weight, and more preferably 0.5 to 10 parts by weight, per 100 parts by weight of aliphatic

polyester resin. If the amount thereof is less than 0.03 parts by weight, it is difficult to obtain sufficient anti-electrostatic properties. However, if the amount thereof exceeds 15 parts by weight, the viscosity of the resin remarkably decreases. This makes molding it difficult, causes bleedout, and deteriorates the physical properties of the resin. As a method of adding the compound represented by General Formula (1) to an aliphatic polyester resin, it is preferable that a melt-kneaded mixture of the compound with the above-mentioned metal salt be melt-kneaded into the resin.

[0030]

Examples 1 to 5

A mixture of dibutoxyethoxyethyl adipate/ LiClO_4 was added to 100 parts by weight of aliphatic polyester resin to the amounts of 0.5, 1.0, 3.0, 5.0 and 10 parts by weight, respectively, and the thus obtained mixtures were mixed using a tumbler mixer.